

**FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC POLYBLOCK COPOLYESTER ELASTOME****Patent number:** JP60235858**Publication date:** 1985-11-22**Inventor:** ARUBAATO REOPORUDO SHIEIN**Applicant:** DU PONT**Classification:****- international:** C08K3/34; C08K9/04; C08K13/06; C08K3/00;  
C08K9/00; C08K13/00; (IPC1-7): C08K3/22; C08K5/00;  
C08K9/04; C08K13/06; C08L67/02**- european:** C08K3/34B; C08K9/04; C08K13/06**Application number:** JP19850089141 19850426**Priority number(s):** US19840605550 19840430**Also published as:**

EP0163427 (A1)

US4582866 (A1)

ES8609413 (A)

EP0163427 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP60235858

Abstract of corresponding document: **US4582866**

Flame retardant thermoplastic multi-block copolyester elastomer compositions containing a bromine-containing flame retardant; antimony trioxide; and an organophilic clay which is the reaction product of at least one quaternary ammonium salt with a smectite clay.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-235858

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月22日
C 08 L 67/02		8118-4J	
C 08 K 13/06	CAE	6681-4J	
//(C 08 K 13/06		6681-4J	
3:22		6681-4J	
5:00		6681-4J	
9:04)		6681-4J	
		審査請求 有	発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 難燃性熱可塑性多ブロックコポリエステルエラストマー

⑯ 特 願 昭60-89141

⑰ 出 願 昭60(1985)4月26日

優先権主張 ⑱1984年4月30日⑲米国(US)⑳605550

⑳ 発 明 者 アルバート・レオボル アメリカ合衆国デラウェア州19803ウilmington・サド  
ド・シェイン ラーレイン 303㉑ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウilmington・マーケット  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007  
ンド・カンパニー

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

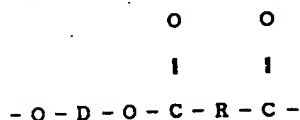
## 1. 発明の名称

難燃性熱可塑性多ブロックコポリエス  
テルエラストマー

## 2. 特許請求の範囲

1. 実質的非滴下性の難燃性コポリエステルエ  
ラストマー組成物であって、

(a) (A) 式



式中、Dは250以下の分子量を有する低分子  
量ジオールからヒドロキシル基を除去した後残  
る二価の基であり、そしてRは300以下の分  
子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基  
を除去した後残る二価に基であり、DおよびR  
はポリマーが少なくとも5000の数平均分子  
量および少なくとも150℃の融点を有する短  
鎖エステル単位から本質的に成るように選択さ

れる、

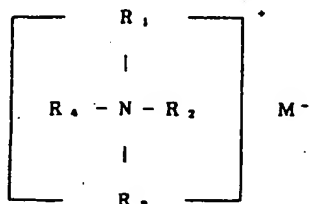
を有する反復短鎖エステル単位からなる反復高融  
点ブロック、(B)ヒドロキシル基またはカルボ  
キシル基またはそれらの混合物を含有しかつ40  
0~4000の数平均分子量および約100℃以  
下の融点を有する化合物から誘導された反復低融  
点ブロック、および(C)反復ブロック(A)お  
よび(B)を接合して多ブロックコポリエステル  
エラストマーを形成するために十分な量の二官能  
性基、(A)対(B)の重量比は約1:0.67  
~1:2である、から本質的に成る多ブロックコ  
ポリエステルエラストマー、

(b) 前記多ブロックコポリエステルエラスト  
マーの100部当り約20~35部の臭素含有難  
燃剤、前記難燃剤は少なくとも65重量%の臭素  
を含有しかつ、10℃/分の加熱速度で空気中  
において熱重量分析より決定して、250℃にお  
ける5%以下の重量損失を有する、

(c) 前記臭素含有難燃剤の1部当り約0.2

0.75部の三酸化アンチモン、および

(d) 前記多ブロックコポリエステルエラストマーの100部当り約2~10部の親有機性クレー、前記親有機性クレーは少なくとも1種の第四アンモニウム塩とスメクタイト粘土との反応生成物であり、前記スメクタイト粘土は少なくとも75 meq/100g粘土のイオン交換容量を有し、前記第四アンモニウム塩は式



式中、 $M^+$ は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、亜硝酸イオン、水酸イオン、酢酸イオン、メチル硫酸イオンおよびそれらの混合物から成る群より選択され、 $R_1$ は12~22個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素、1~22個の炭

素原子を含有するアルキル基、アリール基およびアルキル鎖中に1~22個の炭素原子を含有するアラルキル基から成る群より選択される。

を有する。

からなることを特徴とする実質的非滴下性の難燃性コポリエステルエラストマー組成物。

2、反復高融点ブロックはエチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールおよびテレフタル酸またはテレフタル酸の混合物から誘導され、前記混合物は約30重量%までのイソフタル酸またはフタル酸を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3、反復低融点ブロックは約2.0~4.3の炭素対酸素の原子比および約400~4000の数平均分子量を有するポリ(アルキレンオキッド)グリコールから誘導される特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4、ポリ(アルキレンオキッド)グリコールは

範囲第1項記載の組成物。

9、親有機性クレーはベントナイト粘土と10~90重量%の塩化ジメチルベンジル(水素化タロー)アンモニウムと10~90重量%の塩化ジメチルジ(水素化タロー)アンモニウムの混合物との反応生成物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10、多ブロックコポリエステルエラストマーは1,4-ブタンジオールとテレフタル酸およびイソフタル酸またはそれらのエステル混合物から誘導された高融点ブロック、および約800~1200の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキッド)グリコールから誘導された低融点ブロック、高融点ブロック対低融点ブロックの重量比は1:0.8~1:1.1である、約20~35部のN,N'-エチレンビス(テトラプロモフタルイミド)、前記臭素含有含有難燃剤の1部当り約0.3~0.6部の三酸化アンチモン、および前記多ブロックコポリエステルエラスト

約600~1600の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキッド)グリコールである特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5、ポリ(アルキレンオキッド)グリコールは約1500~2800の数平均分子量および15~35重量%のエチレンオキッド含量を有するエチレンオキッドでキャップされたポリ(プロピレンオキッド)グリコールである特許請求の範囲第3項記載の組成物。

6、反復低融点ブロックはポリエステルグリコールから誘導される特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7、ポリエステルグリコールは約800~2500の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンアジベート)グリコールまたはポリカプロラクトングリコールである特許請求の範囲第6項記載の組成物。

8、臭素含有難燃剤はN,N'-エチレンビス(テトラプロモフタルイミド)である特許請求の

マーの100部当り約3~7部のベントナイト粘土と10~90重量%の塩化ジメチルベンジル(水素化タロー)アンモニウムと10~90重量%の塩化ジメチルジ(水素化タロー)アンモニウムの混合物との反応生成物である親有機性クレーから本質的に成る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

熱可塑性コポリエステルエラストマーは、他の熱可塑性ポリマーに関して独特である顕著な物理的性質をもつため、多くの分野において受入られている。しかしながら、コポリエステルエラストマーは燃焼性であり、このため電気部品、針金被覆、光学繊維の外被、および難燃性材料が必要とされる他の用途についての有用性が制限されている。

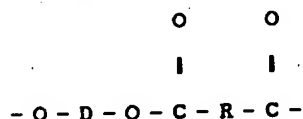
多数のハロゲン化有機化合物は、単独であるいは三酸化アンチモンとの組み合わせで、ポリエ

テルホモポリマーまたはラングムコポリエステルにおける使用について試験され、あるいは推奨さえされてきた。多ブロックコポリエステルエラストマーの比較的高い燃焼性、このようなエラストマーが分解されうる容易性、有意な量の添加材料の存在下の多ブロックエラストマーの弾性特性を保持することの困難のため、完全に許容されうる難燃性多ブロックコポリエステルエラストマー組成物についての要求がなお存在する。本発明は、劣化を示さずかつ出発ポリマーの弾性特性を実質的に保持する難燃性コポリエステルエラストマー組成物を提供する。その上、これらの組成物は燃焼したとき非滴下性である。

#### 発明の要約

本発明によれば、実質的非滴下性の難燃性多ブロックコポリエステルエラストマー組成物であって、

#### (a) (A) 式



式中、Dは250以下の分子量を有する低分子量ジオールからヒドロキシル基を除去した後残る二価の基であり、そしてRは300以下の分子量を有するジカルボン酸からカルボキシル基を除去した後残る二価の基であり、DおよびRはポリマーが少なくとも5000の数平均分子量および少なくとも150℃の融点を有する短鎖エステル単位から本質的に成るように選択される。

を有する反復短鎖エステル単位からなる反復高融点ブロック (B) ヒドロキシル基またはカルボキシル基またはそれらの混合物を含有しかつ400~4000の数平均分子量および約100℃以下の融点を有する化合物から誘導された反復低融点ブロック、および(C)反復ブロック(A)お

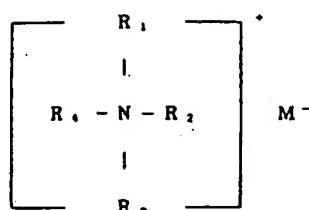
よび(B)を接合して多ブロックコポリエステルエラストマーを形成するために十分な量の二官能性基、(A)対(B)の重量比は約1:0.67~1:2である、から本質的に成る多ブロックコポリエステルエラストマー、

(b) 前記多ブロックコポリエステルエラストマーの100部当り約20~35部の臭素含有難燃剤、前記難燃剤は少なくとも65重量%の臭素を含有しかつ、10℃/分の加熱速度で空気中において熱重量分析より決定して、250℃における5%以下の重量損失を有する、

(c) 前記臭素含有難燃剤の1部当り約0.20~0.75部の三酸化アンチモン、および

(d) 前記多ブロックコポリエステルエラストマーの100部当り約2~10部の親有機性クレー、前記親有機性クレーは少なくとも1種の第四アンモニウム塩とスメクタイト粘土との反応生成物であり、前記スメクタイト粘土は少なくとも75meq/100g粘土のイオン交換容量を有

し、前記第四アンモニウム塩は式



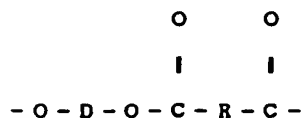
式中、 $M^-$ は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、亜硝酸イオン、水酸イオン、酢酸イオン、メチル硫酸イオンおよびそれらの混合物から成る群より選択され、 $R_1$ は12~22個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素、1~22個の炭素原子を含有するアルキル基、アリール基およびアルキル鎖中に1~22個の炭素原子を含有するアラルキル基から成る群より選択される。

を有する、

からなることを特徴とする実質的非滴下性の難燃性多ブロックコポリエステルエラストマー組成物

反応させることにより誘導することができる。高融点ブロックは有用な使用温度において結晶化して他ブロックエラストマー中に物理的架橋を与え、一方低融点ブロックはエラストマーの特性を与える。加工温度、一般に約150~250℃程度において、高融点ブロックは溶融し、そしてポリマーは溶融しかつ熱可塑性物質として加工することができる。

式



の反復短鎖エステル単位からなる高融点ブロックは、1種または2種以上の250以下の分子量を有する低分子量ジオール、 $HODOH$ 、および1種または2種以上の300以下の分子量を有するジカルボン酸、 $HOOCRCOOH$ 、から誘導される。

ここで使用する「低分子量ジオール」という語

が、提供される。

#### 発明の詳細な説明

新規な難燃性熱可塑性多ブロックコポリエステルエラストマー組成物は、有効量の特定した臭素含有難燃剤、三酸化アンチモンおよび親有機性クレーを内部に組み込んで有する。この添加剤の組み合わせは、その弾性特性を実質的に保持する実質的非滴下性の難燃性コポリエステル組成物を生ずる。

本発明において有用な熱可塑性多ブロックコポリエステルエラストマーは、高い融点（少なくとも150℃）を有する、前述の、反復短鎖エステル単位の反復ブロック、および約400~4000の数平均分子量を有する反復低融点ブロック（100℃以下）から本質的に成る。低融点および高融点のブロックは二官能性の基により一箇に接合されており、前記二官能性基は、例えば、高融点および低融点のブロックをジオール、ジカルボン酸、ジエポキシドおよびジイソシアネートと

は、同等のエステル形成誘導体を包含すると解釈すべきであるが、ただし、分子量の要件はジオールのみに関係し、その誘導体には関係しない。

2~15個の炭素原子をもつ脂肪族または環式脂肪族のジオール、例えば、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、およびデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサンおよびシクロヘキサンジメタノールは好ましい。不飽和ジオール、例えば、ブテン-2-ジオール-1,4を、とくに少量で、飽和ジオールと一緒に使用することもできる。

ここで使用する「ジカルボン酸」は、コポリエステルポリマーを形成するグリコールおよびジオールとの反応において実質的にジカルボン酸と同様にはたらく2個の官能性カルボキシル基を有するジカルボン酸の同等物を包含する。これらの同等物は、エステルおよびエステル形成誘導体、例えば、酸無水物を包含する。分子量の要件は、

酸に関係し、そのエステルまたはエステル形成誘導体に関係しない。

安定化されるコポリエステルポリマーの調製に使用する芳香族ジカルボン酸のうちで、8-16個の炭素原子を有するものは好ましく、とくにフェニレンジカルボン酸、すなわち、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸およびそれらのジメチルエステルは好ましい。

ジオールおよびジカルボン酸は、少なくとも5000の数平均分子量を有しかつもっぱら短鎖エステル単位から誘導されるポリマーについて、少なくとも150℃の融点を与えるように選択されなくてはならない。好ましい高融点ブロックは、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールから、テレフタル酸の単独あるいは30重量%までのイソフタル酸またはフタル酸またはそれらの混合物と混合した形態と反応させることによって誘導される。1,4-ブタンジオールに基づくポリマーはことに好ましい。

しいポリ(アルキレンオキシド)グリコールは、約600~1600、ことに約800~1200の数平均分子量を有するポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、および約1500~2800の数平均分子量および15~35重量%のエチレンオキシド含量を有するエチレンオキシドでキャップされた(capped)ポリ(プロピレンオキシド)グリコールを包含する。

要求される低融点(すなわち、約100℃以下)のポリエステルグリコールは、ポリラクトンであるか、あるいは低分子量ジオール(すなわち、約250より小さい)と脂肪族ジカルボン酸との反応生成物である。代表的な低融点ポリエステルグリコールは、ジオール、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールおよびエチレングリコールとプロピレングリコールとの混合物を、二酸、例えば、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン

前記多ブロックエラストマー中の低融点ブロックは、400~4000の数平均分子量を有しかつヒドロキシル基またはカルボキシル基またはそれらの混合物を含有する種々の化合物から形成することができる。低融点ブロックの形成に適當な化合物は、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、低融点ポリエステルグリコールおよび炭化水素のグリコールおよび二酸である。

代表的なポリ(アルキレンオキシド)グリコールは、約2.0~4.3の炭素対酸素の原子比および約400~4000の数平均分子量を有し、そしてポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-および1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドと1,2-プロピレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマー、およびテトラヒドロフランと少量の第2モノマー、例えば、エチレンオキシドとのランダムまたはブロックコポリマーを包含する。好ま

酸、ルベリン酸およびイソセバシン酸と反応させることによって得られる。非置換および置換のカプロラクトンまたはブチロラクトンから誘導されるポリラクトングリコールは、また、低融点ポリエステルグリコールとして有用である。好ましいポリエステルグリコールは、約800~2500の数平均分子量を有するポリカプロラクトングリコールおよびポリ(テトラメチレンアジペート)グリコールを包含する。

低融点ブロックを形成するために使用できる代表的な炭化水素のグリコールまたは二酸の誘導体は、ポリブタジエングリコールまたはポリイソプレングリコールおよびこれらの物質の飽和炭素化生成物を包含する。ポリイソブレン/ジエンコポリマーの酸化により形成されるジカルボン酸は、また、有用な材料である。二量体の酸、とくにより高度に精製された等級のものは有用な炭化水素の二酸であり、これは単独で、あるいは他の低融点化合物、例えば、ポリ(アルキレンオキシド)

グリコールと組み合わせて使用して低融点ブロックを形成することができる。

ここに記載する多ブロックコポリエステルエラストマーは、この分野において知られている手順によりつくることができる。低融点ブロックがポリ(アルキレンオキシド)グリコールまたは炭化水素のグリコールもしくは二酸により形成されるエラストマーは、エステル交換反応および引き続くポリ縮合により容易につくられる。低融点ブロックがポリエステルグリコールから形成されるとき、異なる手順を必要とする。なぜなら、エステル交換は高融点のエステルブロックと起こることがあり、これはポリマーのブロック性(blockiness)を究極的には破壊するからである。

エステル交換によりエラストマーを製造する典型的な手順は、ジカルボン酸またはそのメチルエステルをポリ(アルキレンオキシド)グリコールまたは炭化水素のグリコールもしくは二酸および

モル過剰量の低分子量ジオールと一緒に、触媒の存在下に約150~260℃の温度および0.05~0.5MPa、通常周囲圧力において加熱し、同時にエステル化により形成する水および/またはエステル交換により形成するメタノールを蒸留することを包含する。低融点ブロックを提供するグリコールまたは二酸は、グリコールの場合においてジカルボン酸により、あるいは二酸の場合において低分子量ジオールにより、提供される二官能性基を介してポリマー中に組み込まれる。ポリマー中に組み込まれる二官能性基の特定のものは変化する、そして分子量、高融点ブロックおよび低融点ブロックの比、およびブロック上の官能性基に依存する。しかしながら、すべての場合において、二官能性基はポリマーの合計重量の少量を構成する。

温度、触媒、グリコールの過剰および装置に依存して、この反応は数分、例えば、約2分から数時間、例えば、約2時間以内に完結することがで

きる。この手順は低分子量のプレポリマーの調製を生じ、これは過剰の短鎖ジオールの蒸留により高分子量の多ブロックエラストマーにまで実施することができる。この方法の第2工程は「ポリ縮合」として知られている。

追加のエステル交換は、このポリ縮合の間に起こり、ポリマーの分子量を増加する役目をする。通常、この最終の蒸留またはポリ縮合を約670Paより低く、好ましくは約250Paより低い圧力および約200~280℃、好ましくは約220~260℃の温度において、約2時間より短く、例えば、約0.5~1.5時間の間実施する場合、最良の結果が得られる。エステル交換反応を実施する間、触媒を用いることが普通に行なわれている。広範な種類の触媒を使用することができるが、有機チタン酸塩、例えば、チタン酸テトラブチルの単独あるいは酢酸マグネシウムまたは酢酸カルシウムとの組み合わせは好ましい。触媒は合計の反応成分に基づいて約0.005~2.

0重量%の量で存在すべきである。

バッチ式方法および連続的方法を用いてポリマーの製造のいかなる工程を実施することもできる。プレポリマーのポリ縮合は、また、分割した固体プレポリマーを減圧中であるいは不活性ガスの流れの中で加熱して遊離した低分子量ジオールを除去することにより固相中で達成することができる。

いくつかの手順を使用して多ブロックコポリエステルエラストマーを製造した。ここで低融点ブロックはポリエステルならびに高融点ブロックである。1つの手順は制限されたエステル交換反応を交換触媒の存在下に2種類の高分子量ポリマー、例えば、ポリ(ブチレンテレフタレート)およびポリ(ブチレンアジベート)の間で実施することを含む。エステル交換は、まず、他のポリエステル鎖中の1つのポリエステルのブロックの導入およびその逆の導入を起こす。所望の多ブロックポリマー構造が形成されたとき、触媒を失

活してブロック性 (blockiness) をもたないランダムコポリエステルに究極的に導くであろうそれ以上の交換を防止する。この手順は米国特許第4,031,165号【サイキ (Sai ki) ら】中に詳述されている。他の有用な手順は高融点および低融点のポリエステルグリコールの予備形成されたブロックの結合 (coupling) を包含する。結合は、欧州特許0013461号【ハンジェンス (Huntjens) ら】に記載されているように、ブロックの混合物をジイソシアネートと反応させることによって達成することができる。結合は、また、混合されたブロックをテレフタロイルまたはイソフタロイルビス-カプロラクタム付加化合物の存在下に加熱することにより達成することができる。このカプロラクタム付加化合物はポリエステルブロックの末端ヒドロキシル基と容易に反応し、カプロラクタムを切離し、そしてブロックをエステル結合を介して接合する。この結合方法は日本国特許第70

0740号 (特開昭73-4115号) 中に記載されている。低融点ブロックがポリカプロラクトンにより提供されるときに用いる他の手順は、ヒドロキシ末端基を有する予備形成された高融点ブロックをエプシロン-カプロラクトンを触媒、例えば、ジブチルスズジラウレートの存在下に反応させることからなる。カプロラクトンは開始剤の役目をする高融点エステルブロックのヒドロキシル基上で重合する。得られる生成物は、比較的低分子量のトリブロックポリマーであり、これは中央に高融点ブロックを有しかつ各端に低融点のポリカプロラクトンブロックブロックを有する。トリブロックポリマーはヒドロキシル末端であり、そしてジエポキシド、例えば、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルとの反応により接合して仕上げられた生成物を得ることができる (特開昭58-162654号参照)。

本発明の難燃剤は臭素含有難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせにより提供される。少なく

とも65重量%の臭素含量を有しかつ10℃/分の加熱速度で空气中において熱重量分析により決定したとき、250℃において5%以下の重量損失を示す臭素含有難燃剤を使用することができる。これらのパラメーターは、難燃剤が特定した量において有効でありかつ難燃剤が加工中に蒸発または分解しないことを保証する。代表的な臭素含有難燃剤は、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、テトラブロモフタル酸無水物、ビス (トリブロモフェノキシ) エタン、ビス (ペンタブロモフェノキシ) エタン、ヘキサブロモシクロデカンおよびN, N'-エチレンビス (テトラブロモフタルイミド) を包含する。これらのうちで、N, N'-エチレンビス (テトラブロモフタルイミド) は、高い融点を持ち、安定性にすぐれかつブルーミングに対するすぐれた抵抗性をもつので、ことに好ましい。難燃剤、N, N'-エチレンビス (テトラブロモフタルイミド)、は2モルのテトラブロモフタル

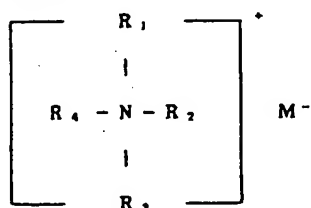
酸無水物を1モルのエチレンジアミンと適当な溶媒、例えば、N-メチル-2-ピロリドン中において約200℃で、米国特許第4,374,220号中に記載されているようにして、反応させることにより製造することができる。好ましくは、前記ジイミドは、コポリエステルエラストマー中に添加するとき、微粉砕された形態であるべきであり、通常約100メッシュより小さい粒子を有する。難燃剤は、本発明の組成物中において、多ブロックコポリエステルエラストマーの100部当り約15~35部、好ましくは20~30部の量で使用する。

三酸化アンチモンは、臭素含有難燃剤の1部当り約0.02~0.75部、好ましくは約0.3~0.6部の量で多ブロックコポリエステルエラストマー中に混入する。商業的に入手可能でないかなる三酸化アンチモンをもエラストマー組成物中において使用することができる。

火災にさらされたとき、滴下を最小にするかあ



るいは排除するために、コポリエステル組成物は、また、多ブロックコポリエステルエラストマーの100部当り約2~10部、好ましくは3~7部の親有機性クレーを含有し、前記親有機性クレーは少なくとも1種の第四アンモニウム塩とスメクタイト型粘土との反応生成物であり、前記スメクタイト型粘土は少なくとも75 meq/100 g 粘土のイオン交換容量を有し、前記第四アンモニウム塩は式



式中、 $M^-$ は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、亜硝酸イオン、水酸イオン、酢酸イオン、メチル硫酸イオンおよびそれらの混合物から成る群より選択され、 $R_1$ は12~22個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして

$R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素、1~22個の炭素原子を含有するアルキル基、アリール基およびアルキル鎖中に1~22個の炭素原子を含有するアラルキル基から成る群より選択される、

を有する。

要求される親有機性クレーの調製において有用であるスメクタイト型粘土は、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライトおよびサボライト粘土を包含し、ベントナイトおよびヘクトライト粘土は好ましい。前記クレーは少なくとも75 meq/100 g 粘土、好ましくは少なくとも95 meq/100 g 粘土のイオン交換容量を有すべきである。イオン交換によりクレーを変性するために有用な第四アンモニウム塩は、12~22個の炭素原子を有する長鎖アルキル置換基を少なくとも1つ含有しなくてはならない。経済的理由で、大部分の商業的に入手可能な有用な第四アンモニウム塩は、主としてオクタデシル基である水

素化タロー (tallow) から誘導された1または2以上のアルキル基を有する。好ましい陰イオンは塩素イオンである。本発明において要求される親有機性クレーの調製において有用な代表的な第四アンモニウム塩は、次のものを包含する：

塩化メチルベンジルジ(水素化タロー)アンモニウム、

塩化ジメチルベンジル(水素化タロー)アンモニウム、

塩化ジメチルジ(水素化タロー)アンモニウム、

塩化メチルトリ(水素化タロー)アンモニウム、および

塩化ベンジルトリ(水素化タロー)アンモニウム。

ことに好ましいクレーは、10~90重量%の塩化ジメチルベンジル(水素化タロー)アンモニウムと塩化ジメチルジ(水素化タロー)アンモニウ

ムとの混合物である。

難燃剤、三酸化アンチモンおよび親有機性クレーとコポリエステルエラストマーとの均一な配合を提供するいかなる方法をも、本発明の組成物の調製に使用することができる。好ましい手順は、成分のすべてを一箇に乾式配合し、次いでこの乾式配合物を一軸または二軸スクリュウ押出機-ミキサーまたは内部ミキサー、例えば、ファレル・コンチニューアス・ミキサー(Farrell Continuous Mixer)内でコポリエラストマーの融点以上の温度において熔融配合することを包含する。組成物は、また、難燃剤、三酸化アンチモンおよび親有機性クレーを熔融したコポリエステルエラストマーにバッチミキサーまたは攪拌容器内で添加することによってつくることができる。固体成分は、いかなる順序においても別々に添加することができ、あるいは、必要に応じて、熔融したコポリエステルエラストマーへの添加前に乾式配合することができる。

本発明の組成物を調製する他の便利な方法は、少量のコポリエステルエラストマーにより一緒に結合された難燃剤、三酸化アンチモンおよび親有機性クレーの濃厚パッチを使用することである。通常濃厚パッチは、難燃剤を結合してペレットにする役目をする15〜35重量%のエラストマーを含有する。濃厚な難燃剤成分のペレットを未変更エラストマーのペレットと配合し、そしてこのペレット配合物を次に射出成形機または押出機へ直接供給して難燃剤仕上げされた物品を直接形成することができる。要求される濃厚物は、前述したような混合手順により調製することができる。

本発明のコポリエステル組成物を熱および/または光に対して安定化することが通常望ましい。酸化防止剤、ヒンダードフェノールまたはアリールアミンは有効である。これらの酸化防止剤とチオジプロピオン酸のエステル、メルカプチド、ホスファイトエステルなどとの混合物は有用であ

る。光に対する安定化はUV吸収剤および/またはヒンダードアミン光安定化剤との配合により得ることができる。これらの種々の物質のコポリエステル中の使用は、この分野において知られている。これらの添加剤に加えて、少量の充填剤および着色剤を必要に応じて添加することができる。

本発明の実質的に非滴下性の難燃性コポリエステルエラストマー組成物は、コポリエステルエラストマー組成物が現在使用されている用途において使用できるが、エラストマーから作られる物品の燃焼性を減少しようとする場合において使用することができる。本発明のコポリエステルエラストマーは、自動車用途、航空機用途、電気的および電子的装置、海洋用途および探鉱用途において、材料の燃焼性を減少しようとする場合にいて使用することができる。難燃性コポリエステルエラストマーの代表的最終用途は、管、液圧ホース、ケーブル外被、内部管、針金およびケー

ブルの被覆および外被、電気的接続装置および接続箱、ファイバー-opticsの緩衝クラッドおよび外被、燃料ホース管路、動力伝達ベルト、コンベヤベルト、被覆用布はく、シール、電子装置のための成形ハウジングなどを包含する。

本発明の組成物は、種々の技術、例えば、射出成形、圧縮成形および押出により容易に加工することができる。

#### 実施例

以下の実施例により本発明をさらに説明する。これらの実施例において、特記しないかぎり、部および百分率は重量による。

コポリエステルAは、次の手順により調製する：蒸留塔およびステンレス鋼性の攪拌機（この攪拌機はフラスコの内部半径に一致するようにカットされかつフラスコの底から約3mmのところ位に位置する権を有する）を備えるフラスコに、次の材料を供給する：

テレフタル酸ジメチル	62部
イソフタル酸ジメチル	18部
ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール（数平均分子量1000）	70部
1,4-ブタンジオール	50部
N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナフタミド）	2.3部
N,N'-トリメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナフタミド）	2.3部
テトラメチルチタネート	0.3部

このフラスコを160℃の油浴中に入れ、5分間攪拌し、次いでテトラブチルチタネート/1,4-ブタンジオール溶液を添加する。温度が1時間にわたり250℃にゆっくり上昇するとき、メ

タノールが反応混合物から旋出する。温度が250℃に到達したとき、圧力を徐々に約270Paに20分以内に減少させる。重合物を250℃において55～90分間攪拌する。窒素のもとに減圧を開放することにより縮合重合を停止し、そして得られる粘稠な溶解生成物を窒素（水および酸素を含まない）雰囲気中でフラスコから掻き出し、冷却させる。得られるポリマーは190℃において測定して5.4g/10分のメルトインデックスを有する。細断後、ポリマーを200℃において3～4mmのストランドに押出し、そして長さ4～5mmのペレットに切断する。このポリマーにおける高融点ブロック対低融点ブロックの重量比は1:0.92である。

コポリエステルBは、高融点のポリ（ブチレンテレフタレート）ブロックおよび低融点のポリ（カプロラクトン）ブロックを1:0.87の重量比で含有するポリマーである。このポリマーは220℃において5.2g/10分のメルトイン

デックスを有する。

コポリエステルCは、次の成分および量を使用した以外、コポリエステルAの調製において用いた手順により調製する：

成分	部
テレフタル酸ジメチル	370.6
イソフタル酸ジメチル	107.6
1,4-ブタンジオール	332
エチレンオキシドでキャップされたポリ（プロピレンオキシド）グリコール、分子量2150、エチレンオキシド含量、26%	510.4
4,4'-ビス（ $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン	10

テトラメチルチタネート 2

得られるポリマーは190℃において約5g/10分のメルトインデックスを有する。このポリ

マー中の高融点ブロック対低融点ブロックの比は1:1.04である。

次のASTM法を、以下の実施例において調製するポリマー組成物の性質の決定において使用する。

引張強さ、破断点伸び、100	
%モジュラス	D 412
5%、10%および20%浴における引張弾性率	D 638
メルトフローインデックス	D 1238
曲げ弾性率	D 790
ショア-A硬度	D 2240

燃焼特性は、アンダーライターズ・ラボラトリーズ・インコーポレーテッド（Underwriters Laboratories, Inc., Standard UL 94, 1980）の垂直燃焼試験に従い決定した。いくつかの資料について、UL 94試験を標本のコンディショニングに関して変更した。変更した標本のコ

ンディショニングは次の通りである：5標本の組を循環空気炉内に2時間100℃において入れ、次いでデシケーター内で室温において無水塩化カルシウムで乾燥した後、試験する。V-O分類はV-2分類よりも高い程度の難燃性を示す。

親有機性クレーは、83重量%の塩化ジメチルジ（水素化タロー）アンモニウムおよび17重量%の塩化ジメチルベンジル（水素化タロー）アンモニウムの混合物とベントナイトとの反応生成物である。この親有機性クレーは、熱重量分析により約700℃において60重量%の非揮発性物質を含有する。

#### 実施例1

難燃性組成物を、次の表に示す成分および量から調製する。

成分	部
コポリエステルA	100
N, N'-エチレンビス（テトラプロモフタルイミド）	25

三酸化アンチモン 12.5

黒色顔料、3部のコポリエステル

A中に分散した1部のカーボン

ブラック 2.0

親有機性クレー 5.0

これらの材料を環式配合し、そしてこの環式配合物をブラベンダー・プレブ・センター (Bra bender Prep Center)、加熱されたバッチ・シグマ・ブレード・ミキサーにより配合する。この組成物を造粒し、200℃において圧縮成形する。12.7mm×12.7mm×1.6mmおよび12.7mm×12.7mm×3.2mmの試験標本を、射出成形により調製する。1.6mmおよび3.2mmの標本厚さにおける標準UL-94試験による試験結果は、組成物がV-0であり、燃焼の間に滴下しないことを示す。

下表において、この実施例の組成物の物理的性質をコポリエステルAの物理的性質と比較する

曲げ弾性率		
100℃, MPa	22.8	28.0
23℃, MPa	80.9	63.5
-40℃, MPa	216.6	138.1
硬度、ショア-D	46	40

## 実施例2

難燃性組成物を、次の表中に示す成分および量から調製する。

成分	部
コポリエステルB	100
N, N'-エチレンビス(テトラ ブロモフタルイミド)	25
三酸化アンチモン	12.5
黒色顔料、実施例1と同一	2.0
親有機性クレー	5.0

これらの成分を加熱されたシグマ・ブレード・ミキサー内で実施例1におけるように混合する。試験標本を実施例1におけるように220℃における圧縮成形により調製する。1.6mmおよび

と、出発エラストマーの弾性性質が保持される高い程度が示される。

実施例1の  
組成物      コポリエステ  
ルA

23℃における

## 応力-歪

5%におけるモ

ジュラス, MPa 3.65 2.21

10%におけるモ

ジュラス, MPa 5.34 3.59

20%におけるモ

ジュラス, MPa 6.76 5.10

100%における

モジュラス, MPa 9.2 7.6

引張強さ, MPa 13.8 30.2

破断点伸び, % 635 530

3.2mmの試験標本は、変更UL-94試験によりV-0と分類される。標本は、燃焼の間に滴下しない。

モジュラス, 100%, PPa 12.4

破断点引張強さ, MPa 15.9

破断点伸び, % 500

## 実施例3

難燃性組成物を、次の表中に示す成分および量から調製する。

成分	部
コポリエステルC	100
N, N'-エチレンビス(テトラ ブロモフタルイミド)	25
三酸化アンチモン	12.5
黒色顔料、実施例1と同一	2.0
親有機性クレー	5.0

これらの成分を実施例1の手順で混合し、そして1.6mmおよび3.2mmの試験標本を22℃における圧縮成形により調製する。試験標本を

変更UL-94試験により評価し、そしてV-O  
であることがわかり、しかしながら、薄い標本は  
火炎を免れない多少の滴下を示した。

この組成物は、9.4MPaの100%におけ  
るモジュラスおよび200%の破断点伸びを有し  
た。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモア  
ス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉



外1名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**